

STENCIL PAPER FOR THERMAL STENCIL PRINTING AND MANUFACTURE THEREOF

Patent Number: JP11309954
Publication date: 1999-11-09
Inventor(s): KATSUNO NOBUHIRO
Applicant(s): RISO KAGAKU CORP
Requested Patent: ☐ JP11309954
Application Number: JP19980121118 19980430
Priority Number(s):
IPC Classification: B41N1/24; D21H27/36
EC Classification:
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide stencil paper for thermal stencil printing and a manufacturing method thereof improving a speed of production of the stencil paper by using an ultraviolet-curing type adhesive, preventing sticking of an uncured component of the adhesive and improving an adhesion strength and the printing resistance of the stencil paper.

SOLUTION: (1) Stencil paper for thermal stencil printing prepared by sticking a porous support and a thermoplastic resin film together by an adhesive. As to the adhesive, an ultraviolet-curing adhesive containing 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1 and an ultraviolet-curing component is used. (2) On the occasion when the stencil paper for thermal stencil printing is manufactured by interposing the adhesive between the porous support and the thermoplastic resin film and by curing this adhesive by ultraviolet irradiation, the adhesive is cured by the irradiation of ultraviolet rays having an emission wavelength of 1-450 nm.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-309954

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 N 1/24

1 0 2

B 4 1 N 1/24

1 0 2

D 2 1 H 27/36

D 2 1 H 1/02

C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-121118

(22) 出願日

平成10年(1998)4月30日

(71) 出願人

000250502

理想科学工業株式会社

東京都港区新橋2丁目20番15号

(72) 発明者

勝野 宣広

東京都港区新橋2丁目20番15号 理想科学

工業株式会社内

(74) 代理人

弁理士 川北 武長

(54) 【発明の名称】 感熱孔版印刷用原紙およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】紫外線硬化型接着剤を用いて感熱孔版印刷用原紙の生産速度を向上させ、該接着剤の未硬化成分の付着を防止し、かつ接着強度および原紙の耐刷性を向上させる感熱孔版印刷用原紙およびその製造法を提供する。

【解決手段】(1) 多孔性支持体と熱可塑性樹脂フィルムを接着剤により貼り合わせた感熱孔版印刷用原紙であって、前記接着剤として、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルキノフェニル)-ブタノン-1と紫外線硬化性化合物とを含む紫外線硬化型接着剤を用いた感熱孔版印刷用原紙。(2) 多孔性支持体と熱可塑性樹脂フィルムの間に前記接着剤を介在させ、該接着剤を紫外線照射により硬化させて感熱孔版印刷用原紙を製造するに際し、1~450nmの発光波長を有する紫外線照射により前記接着剤を硬化させる感熱孔版印刷用原紙の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性支持体と熱可塑性樹脂フィルムを接着剤により貼り合わせた感熱孔版印刷用原紙であって、前記接着剤として、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルキノフェニル)-ブタノン-1と紫外線硬化性化合物とを含む紫外線硬化型接着剤を用いたことを特徴とする感熱孔版印刷用原紙。

【請求項2】 前記紫外線硬化性化合物が、分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマー20～100重量%と、分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマー0～80重量%とからなることを特徴とする請求項1記載の感熱孔版印刷用原紙。

【請求項3】 前記分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーが、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカン(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ホルホリンアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレートおよびカプロラクトン変性トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレートの少なくとも1種であることを特徴とする請求項2記載の感熱孔版印刷用原紙。

【請求項4】 前記分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーが、エポキシ(メタ)アクリレートを主成分とするオリゴマーおよびウレタン(メタ)アクリレートを主成分とするオリゴマーの少なくとも1種であることを特徴とする請求項2または3記載の感熱孔版印刷用原紙。

【請求項5】 多孔性支持体と熱可塑性樹脂フィルムとの間に請求項1ないし4のいずれかに記載の接着剤を介在させ、該接着剤を紫外線照射により硬化させて感熱孔版印刷用原紙を製造するに際し、1～450nmの発光波長を有する紫外線照射により前記接着剤を硬化させることを特徴とする感熱孔版印刷用原紙の製造法。

【請求項6】 前記紫外線照射が320～450nmの間に連続発光波長を有するランプにより行われることを特徴とする請求項5記載の感熱孔版印刷用原紙の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感熱孔版印刷用原紙

およびその製造法に係り、さらに詳しくはサーマルヘッドの発熱素子等により製版するのに好適な感熱孔版印刷用原紙およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】感熱孔版印刷用原紙としては、一般に、紙等の多孔質支持体の表面に数 μ m程度の薄い熱可塑性樹脂フィルムを接着剤により接着させた原紙が用いられている。該接着剤として、溶剤系または水系の接着剤が用いられているが(例えば特公昭47-1188号および同47-1187号公報等)、溶剤系接着剤の場合には大量の溶剤を使用するためその回収にコストがかかり、また作業環境が悪化し、さらに得られる製品が耐溶剤性に劣り、使用するインキが限定されるという問題があった。また水系接着剤の場合には乾燥に要する熱量が膨大であり、さらに乾燥時の熱で熱可塑性樹脂フィルムの収縮や多孔質支持体の寸法変化が生じ、カールや皺が発生するという問題があった。

【0003】このような欠点を解決するために熱硬化型、室温硬化型、湿気硬化型、紫外線硬化型等の無溶剤型接着剤の使用が提案されている(特開昭61-286131号公報、同58-153697号公報、同62-181374号公報、同63-233890号公報等)。しかし、熱硬化型の接着剤の場合には硬化に要する熱量が膨大であり、さらに製造時に熱可塑性樹脂フィルムの収縮や多孔質支持体の寸法変化が生じ、カールや皺が発生するという問題があった。また室温硬化型や湿気硬化型接着剤の場合には硬化速度が遅く、原紙の製造に長時間を要し、生産性に劣るという問題があった。さらにアクリレート系の紫外線硬化型接着剤は一般的に大気中の酸素による硬化阻害を受けて未硬化成分が発生し、これが感熱孔版印刷用原紙をサーマルヘッドで穿孔する際、サーマルヘッドの発熱素子表面を汚染するという問題があった。

【0004】また特公平7-106678号公報には、酸素阻害の影響を少なくするために、光開始剤として、2-メチル〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-ホルホリン-プロパノン-1と第3級アミン系光開始助剤もしくは第3級アミン型増感剤、または第3級アミン型光感光剤とチオキサントン系光開始剤を組み合わせることが提案されている。しかし、前者ではポリエステルフィルム側から紫外線を照射させて硬化させた場合の硬化速度が遅く、生産性の向上が図れず、また後者の組み合わせの場合には表面硬化性が悪く、薄膜硬化には適さないという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題点を解決し、紫外線硬化型接着剤を用いて感熱孔版印刷用原紙の生産速度を向上させるとともに、該接着剤の未硬化成分がサーマルヘッドの発熱素子に付着するのを防止し、かつ多孔性支持体と熱可塑性樹脂フィル

ムの接着強度および原紙の耐刷性を向上させることができる感熱孔版印刷用原紙およびその製造法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究した結果、熱可塑性樹脂フィルムに主として用いられるポリエステルフィルムは320nm以下の紫外線の透過率が5%以下であり、かなりの光エネルギーがポリエステルフィルムに吸収されて接着剤の硬化が不十分となり、未硬化の接着剤成分や粘着性を帯びた硬化の不十分な接着剤成分がサーマルヘッドの発熱部を汚染し、また接着強度の低下を引き起こす原因となることに着目し、320～450nmの波長に吸光特性を有し、かつ表面硬化性に優れた特定の光重合開始剤を用いることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明に到達したものである。

【0007】本願で特許請求される発明は以下の通りである。

(1) 多孔性支持体と熱可塑性樹脂フィルムを接着剤により貼り合わせた感熱孔版印刷用原紙であって、前記接着剤として、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1と紫外線硬化性化合物とを含む紫外線硬化型接着剤を用いたことを特徴とする感熱孔版印刷用原紙。

(2) 前記紫外線硬化型化合物が、分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマー20～100重量%と、分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマー0～80重量%とからなることを特徴とする(1)記載の感熱孔版印刷用原紙。

【0008】(3) 前記分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーが、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカン(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルホリンアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレートおよびカプロラクトン変性トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレートの少なくとも1種であることを特徴とする

(2) 記載の感熱孔版印刷用原紙。

【0009】(4) 前記分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーが、エポキシ(メタ)

アクリレートを主成分とするオリゴマーおよびウレタン(メタ)アクリレートを主成分とするオリゴマーの少なくとも1種であることを特徴とする(2)または(3)記載の感熱孔版印刷用原紙。

(5) 多孔性支持体と熱可塑性樹脂フィルムの間に

(1)ないし(4)のいずれかに記載の接着剤を介在させ、該接着剤を紫外線照射により硬化させて感熱孔版印刷用原紙を製造するに際し、320～450nmの発光波長を有する紫外線の照射により前記接着剤を硬化させることを特徴とする感熱孔版印刷用原紙の製造法。

(6) 前記紫外線照射が320～450nmの間に連続発光波長を有するランプにより行われることを特徴とする(5)記載の感熱孔版印刷用原紙の製造法。

【0010】

【作用】一般に、感熱孔版印刷用原紙を製造する際に紫外線硬化型接着剤を用いると、一方の被着体が多孔性支持体であるために接着剤層が大気と接触しており、また接着剤の塗布厚みが0.1～5μmと非常に薄いため、接着剤塗膜中の溶存酸素濃度が非常に高くなり、また他方の素材であるポリエステルフィルムが高圧水銀灯などから発生する320nm以下の短波長の紫外線を5%以下しか透過させないため、このような短波長の紫外線に感応する光重合開始剤を用いた場合には、接着剤の硬化に有効なエネルギーが少なくなり、迅速な硬化ができず、硬化阻害が発生し易い。

【0011】これに対し、本発明では、従来の光開始剤である2-メチル〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルホリノ-プロパノン-1の最大吸収波長(λmax=305nm)より長波長側に最大吸収波長を有する2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1(λmax=325nm)を用いているため、接着剤の硬化に有効なエネルギーが増え、硬化速度の向上を図ることができ、優れた薄膜硬化性が得られる。従って、未硬化の接着剤成分が低減し、発熱素子への付着物を減らすことができ、さらに接着強度や耐刷性を向上させることができる。またメタルハライドランプやFUSION社製無電極Dバルブなどの紫外線照射装置から照射される320～450nmに連続した発光スペクトルを有する紫外線を用いることにより、ポリエステルフィルムに吸収されないエネルギーを有効に利用することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる熱可塑性樹脂フィルムとしては、例えばポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体フィルムなどが挙げられるが、通常はその穿孔特性、画像性の点からポリエステルフィルムが一般的である。該フィルムの厚さは10μm以下が好ましく、1～6μmがより好ましい。また、該フィルムには通常2軸延伸フィルムが用いら

れ、縦方向および横方向の延伸率がともに150~400%のものが好ましく用いられる。

【0013】本発明に用いられる多孔性支持体の素材としては、ポリエステル繊維、ビニロン繊維、ナイロン繊維などの合成繊維、マニラ麻、コウゾ、ミツマタ、パルプなどの天然繊維が用いられ、これらは単独または2種類以上混合して用いることができる。多孔性支持体の秤量は6~15 g/m² が好ましく、より好ましくは8~13 g/m² である。さらにその厚さは10~60 μm が好ましく、より好ましくは15~55 μm である。

【0014】本発明において、熱可塑性樹脂フィルムと多孔性支持体の接着剤には、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1と紫外線硬化性化合物とを含む紫外線硬化型接着剤が用いられる。本発明に用いられる2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1は、325 nmに最大吸収波長を有する光重合開始剤であり、酸素阻害を受けにくく、薄膜表面硬化性に優れ、しかもポリエステルフィルムによる透過阻害を受けにくいこと、感熱孔版印刷用原紙を製造する際に優れた硬化特性を発揮する。該光重合開始剤の使用量は、硬化性および保存安定性等の点から紫外線硬化型接着剤の総量に対して0.1~15重量%、好ましくは0.5~10重量%とするのが好ましい。

【0015】2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1以外に320 nm以上に大きな吸光特性を有する光開始剤としては、例えばミヒラズケトン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシサイドなどが公知であるが、これらの光開始剤を用いると、感熱孔版印刷用原紙の製造に要求される2 μm以下の薄膜塗工の条件下では酸素阻害の影響を受け易く、表面硬化性が低下するが、本発明の目的が害されない範囲であれば、これらの光開始剤を上記2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1に混合して用いてもよい。

【0016】またアミン類等の光重合開始剤、例えば4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソamil等を併用することもできる。光重合開始剤の使用量は、通常、接着剤の総量に対して0~15重量%とされ、好ましくは0~10重量%と

される。

【0017】本発明に用いられる紫外線硬化性化合物としては、分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーが好ましく、より高い接着強度や耐久性(劣化防止)が要求される場合には、該モノマーに分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーを混合して用いるのが好ましい。該モノマーとオリゴマーの重量配合比(モノマー/オリゴマー)は、20~100/0~80が好ましく、より好ましくは20~95/5~80、さらに好ましくは50~95/5~50である。

【0018】分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーとしては、分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を有する単官能アクリル系モノマー、分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能アクリル系モノマーを挙げることができる。単官能アクリル系モノマーとしては、例えば脂肪族環、芳香族環、複素環などの環構造を有するアクリル系モノマー、水酸基を有する脂肪族系アクリレート等を挙げることができる。

【0019】脂肪族環、芳香族環、複素環などの環構造を有するアクリル系モノマーとしては、例えばトリシクロデカン(メタ)アクリレート、ジシクロペンチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルフォリンアクリレート、フェニルグリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、これらのアルキレンオキシド変性物も使用することもできる。特に、アルキレンオキシドの炭素数が2~3の変性物、例えばジシクロペンチルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0020】水酸基を有する脂肪族系アクリレートとしては、例えば炭素数が2~9の脂肪族基に水酸基の結合したアクリレートが好ましく、より好ましくは炭素数が2~4の脂肪族基に水酸基の結合したアクリレート化合物である。この脂肪族系アクリレートにはフェノキシ基のような置換基が結合していてもよい。上記アクリレート化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0021】上記した単官能アクリル系モノマーのうち、粘度、耐湿熱性、接着性を保持する点から特に好ましいものとしては、例えばフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカン(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラヒド

ロフルフリル(メタ)アクリレート、モルフォリンアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0022】多官能アクリル系モノマーは、2官能アクリル系モノマーと3官能以上のアクリル系モノマーに分類される。2官能アクリル系モノマーとしては、例えば炭素数が4~9の脂肪族ジオールのアクリレート化合物、アルキレンオキサイド型アクリル系モノマー、環構造を有するアクリル系モノマーが挙げられる。炭素数が4~9の脂肪族ジオールのアクリレート化合物としては、例えばネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。この脂肪族ジオールのアクリレート化合物は、脂肪族エステルやアルキレンオキサイドによって変性されていてもよい。脂肪族エステル変性アクリレート化合物としては、例えばネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0023】アルキレンオキサイド変性アクリレート化合物としては、例えばジエチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンオキサイド変性1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンオキサイド変性1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。アルキレンオキサイド型アクリル系モノマーとしては、例えばネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。環構造を有するアクリル系モノマーとしては、例えばトリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0024】3官能以上のアクリル系モノマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、炭素数2~5の脂肪族変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、炭素数2~5の脂肪族変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート等

が挙げられる。

【0025】上記多官能アクリル系モノマーのうち、粘度、耐湿熱性、接着性を保持する点から特に好ましいものとしては、2官能アクリル系モノマーでは例えばネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等の炭素数が4~9の脂肪族ジオールのアクリレート化合物、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート等の脂肪族エステル変性脂肪族ジオールアクリレートが挙げられ、3官能以上のアクリル系モノマーでは、例えばジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレートが挙げられる。

【0026】これらのモノマーの使用量は、紫外線硬化型接着剤の総量に対して5~90重量%とするのが好ましい。なお、これらのモノマーは1種でまたは2種以上で任意の割合で混合して使用してもよいが、粘度の関係から単官能アクリル系モノマーまたは2官能アクリル系モノマーの使用が好ましく、3官能以上のアクリル系モノマーは必要に応じて適宜使用するようにするのが好ましい。

【0027】分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーは、上記したように高い接着強度や耐久性(劣化防止)が要求される場合に上記モノマーと混合して用いるのが好ましい。該オリゴマーとしては、上記モノマーに溶解するものが好ましく、このようなオリゴマーとしては、例えばエポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートまたはウレタンアクリレートを主成分とするオリゴマーが挙げられる。エポキシ(メタ)アクリレートを主成分とするオリゴマーは、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応によって得られる。エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート828(油化シェルエポキシ社製商品名、以下同じ)、エピコート1001、エピコート1004等が挙げられ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート4001P、エピコート4002P、エピコート4003P等が挙げられる。また、ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート152、エピコート154等が挙げられる。

【0028】ポリエステル(メタ)アクリレートを主成分とするオリゴマーは、ポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸との反応によって得られる。ポリエステル

ルポリオールは、多価アルコールと多塩基酸との反応によって得られる。多価アルコールとしては、例えばネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリシクロデカンジメチロール、ビス-〔ヒドロキシメチル〕-シクロヘキサン等が挙げられる。多塩基酸としては、例えばコハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

【0029】ウレタン(メタ)アクリレートを主成分とするオリゴマーは、ポリオールと有機ポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物との三者の反応によって得られるものや、ポリオールを使用せずに有機ポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物との二者の反応によって得られるものが挙げられる。ポリオールとしてはポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、前記多価アルコールと前記多塩基酸との反応によって得られるポリエステルポリオール、前記多価アルコールと前記多塩基酸と ϵ -カプロラクトンとの反応によって得られるカプロラクトンポリオール、およびポリカーボネートポリオール(例えば1, 6-ヘキサンジオールとジフェニルカーボネートとの反応によって得られるポリカーボネートポリオール等)等が挙げられる。有機ポリイソシアネートとしては、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート等が挙げられる。三者の反応によって得られるものや、二者の反応によって得られるものをそれぞれ単独で使用してもよく、また両者を併用してもよい。

【0030】これらのオリゴマーのうち、粘度、耐湿熱性、接着性を保持する点から特に好ましいものとしては、エポキシ(メタ)アクリレートまたはウレタン(メタ)アクリレートを主成分とするオリゴマーが挙げられる。またこれらのオリゴマーは、1種または2種以上でも任意の割合で混合して使用してもよい。本発明に用いられる紫外線硬化型接着剤には、必要に応じ高分子ポリマーとして例えばポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリビニル系の樹脂等を使用することもできる。さらに必要に応じてシランカップリング剤、重合禁止剤、レベリング剤、表面潤滑剤、消泡剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、充填剤等の添加剤も併用することができる。

【0031】シランカップリング剤としては、アルキル系、アミン系、(メタ)アクリレート系、イソシアネート系、エポキシ系、チオール系等が挙げられる。このシランカップリング剤の使用量は、通常、接着剤の総量に

対して0~10重量%程度とされる。重合禁止剤としてはメトキノン、メチルヒドロキノン等が挙げられる。この重合禁止剤の使用量は、通常、接着剤の総量に対して0~1重量%程度とされる。レベリング剤、表面潤滑剤、消泡剤としては、有機ポリマー系、シリコン系、フッ素系等が挙げられる。酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系、高分子フェノール系等が挙げられる。これらのレベリング剤、表面潤滑剤、消泡剤、酸化防止剤の使用量は、通常、それぞれ接着剤の総量に対して0~5重量%程度とされる。帯電防止剤としては、四級アンモニウム系、ポリエーテル系、導電性粉末等が挙げられる。この帯電防止剤の使用量は、通常、接着剤の総量に対して0~30重量%程度とされる。これらの添加剤の使用量は、目的に応じ上記範囲内で適宜選定するのが好ましい。

【0032】本発明に用いられる紫外線硬化型接着剤は、粘度の温度依存性が著しく、接着剤の塗工温度をわずかに上げるだけで、粘度が急激に低下するため、優れた薄膜塗工性が得られる。また接着剤を多孔質支持体に薄膜塗工した後は接着剤の温度がわずかに低下するだけで、接着剤の粘度が急激に上昇するため、多孔質支持体中への接着剤の含浸量が著しく抑制され、解像度および画質に優れた孔版原紙を得ることができるとともに、ラミネート中に発生する多孔性支持体と熱可塑性フィルムとの剥がれを押さえる初期保持力が発生し、ラミネート作業性が良好になる。紫外線硬化型接着剤の粘度は、50℃で300mPa・s以下でかつ25℃で1200mPa・s以上であるのが好ましく、このような粘度が得られるように上述した成分を配合することが、多孔質支持体に対する塗工性、初期保持力および含浸防止性の点で好ましい。

【0033】本発明における感熱孔版印刷用原紙は、上記紫外線硬化型接着剤を熱可塑性樹脂フィルムおよび/または多孔性支持体に塗布してこれらを互いに密着させ、次いで、紫外線を照射して硬化させて接着させることにより得ることができる。紫外線硬化型接着剤の塗工法としてはマルチロールコーティング方法が好ましいが、ブレードコーティング方法、グラビアコーティング方法、ナイフコーティング方法、リバースロールコーティング方法、スプレコーティング方法、オフセットグラビアコーティング方法、キスクーティング方法などで行ってもよい。紫外線硬化多接着剤の塗膜の厚みは0.01~2.0 μ mの範囲が好ましい。

【0034】紫外線硬化型接着剤を硬化させるための光源には特に制限はなく、例えば加圧または高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ、カーボンアーク灯等を用いることができるが、320~450nmの発光波長の間に連続波長を有するメタルハライドランプまたは無電極放電ランプDバルブを用いることにより、硬化速度を向上させることができる。

で好ましい。本発明の感熱孔版印刷用原紙は優れた製版特性を有するが、サーマルヘッドや他の方法でその熱可塑性樹脂フィルムを加熱して穿孔を形成する際に、条件によってはサーマルヘッドが熱可塑性樹脂フィルムに粘着して熱可塑性樹脂フィルムを破壊したり、またポジ原稿フィルムを介して露光により穿孔を形成する場合にはポジ原稿フィルムに熱可塑性樹脂フィルムが粘着する場合がある。

【0035】このような問題を解決するためには、熱可塑性樹脂フィルム上に、加熱溶解性と非粘着性を有する粘着防止層を形成することが好ましい。加熱溶解性を得るためには、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリオキシエチレンテレフタレート、ポリエチレンオキサイド樹脂等が使用され、さらに粘着防止層の滑り性（非粘着性）等を得るために、界面活性剤、例えばステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸等のリチウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム等の金属塩等の脂肪酸金属塩、リン酸エステル型界面活性剤、ポリオキシエチレン型の界面活

性剤、モノ、ジアルキルリン酸エステル、トリ（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）リン酸エステルなど、またはシリコン系オイル等が使用される。

【0036】粘着防止層は、上記樹脂100重量部当たり約10～200重量部の界面活性剤等を配合するのが好ましく、これらの材料を有機溶剤または水中に溶解または分散させて塗工液を作り、これを任意の方法で熱可塑性樹脂フィルム層の面に塗布して形成すればよい。粘着防止層の厚みは厚すぎると感熱性が低下し、穿孔の形成が不十分になるので薄いほうが好ましく、例えば約0.001～1μm程度の厚みが好ましい。この粘着防止層の形成する時期は特に限定されず、感熱孔版印刷用原紙を形成後でもよいし、形成中でもよいし、また熱可塑性樹脂フィルムの原反に形成してもよい。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、接着剤としては表1に示した成分および配合量で混合して製造した各種の接着剤Ⅰ～Ⅵを使用し、また紫外線照射装置としては表2に示したi～ivのランプを使用した。

【0038】

【表1】

配合成分の種類 (数値の単位は重量部)	接着剤の種類					
	I	II	III	IV	V	VI
A (オリゴマー)	40	40	—	—	40	40
B (オリゴマー)	—	—	40	70	—	—
C (モノマー)	60	60	60	—	60	60
D (モノマー)	—	—	—	30	—	—
E (光重合開始剤、λ _{max} 325nm)	4	2	2	2	—	—
F (光重合開始剤、λ _{max} 305nm)	—	—	—	—	2	—
G (光重合開始剤、λ _{max} 320-450nm)	—	—	—	—	—	2
H (光重合開始助剤)	—	1	1	1	1	1
I (光重合開始助剤)	1	1	1	1	1	1

【0039】

A：ビスフェノールAグリシジルエーテルジアクリレートオリゴマー
B：ウレタンアクリレートオリゴマー
C：2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート
D：テトラヒドロフルフリルアクリレート
E：2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン-1
F：2-メチル〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノブタノン-1
G：ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（320～450nmに吸光特性を有する開始剤）
H：4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン
I：4-ジエチルアミノエチルベンゾエート

F：2-メチル〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノブタノン-1

G：ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（320～450nmに吸光特性を有する開始剤）

H：4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン

I：4-ジエチルアミノエチルベンゾエート

【0040】

【表2】

ランプの種類	照射装置	ランプの種類	メーカー名	出力
i	MDC-48LC-3DE	メタルハライド	日本電池	60W/cm
ii	MDC-48LC-3DE	高圧水銀灯	日本電池	60W/cm
iii	Model F600V	Dバルブ * 1	FUSION	60W/cm
iv	Model F600V	Hバルブ * 2	FUSION	60W/cm

* 1：無電極放電ランプであり、メタルハライドランプと同様に320～450nmの間に連続発光波長を持つ。

* 2：無電極放電ランプであり、高圧水銀灯と同様の波形で、連続発光波長を持たない。

【0041】実施例1～6および比較例1、2

厚さ2μmのポリエステルフィルムの表面に、ロールコートを用いて表3に示したそれぞれの紫外線硬化型接着剤I～VIを40℃に加温し、0.8μmの塗布厚みになるように塗布した後に、多孔性支持体として秤量12g/m²のポリエステル繊維を30重量%と和紙繊維を70重量%含有する混合繊維紙を圧着した。その後直ちに表3に示したそれぞれの紫外線照射装置i～ivでポリエステルフィルム側から紫外線を照射して接着剤を硬化させ、フィルムと支持体を貼り合わせた。このときのランプからの照射距離は120mmで、走行速度は40m/minであった。次に、この原紙のフィルム面にシリコン樹脂からなる剥離剤を0.2μmの厚みになるようにロールコートを用いて塗工し、感熱孔版印刷用原紙を得た。

【0042】得られた感熱孔版印刷用原紙を、デジタル製版印刷機（理想科学工業社製、リソグラフTR-153）を用いて製版印刷を行った。このときの特性を下記のようにして調べ、その結果を表3に示した。サーマルヘッド（TPH）の汚染の評価はベタ部の連続製版で印刷を150版まで繰返し、その後の発熱素子の表面状態の変化および印刷物の印字濃度の変化を観察し、下記の基準で評価した。

◎：TPH素子の表面が非常にきれい、堆積物がなく

印刷に影響のない鮮明な画像が得られた。

○：TPH素子の表面に若干の堆積物が観察されたが、印刷に影響のない鮮明な画像が得られた。

×：TPH素子の表面にかなりの堆積物が観察され、印刷物には堆積物に起因する白すじが観察された。

【0043】硬化性の評価は紫外線照射直後の感熱孔版印刷用原紙のフィルム部を多孔性支持体から剥がし、フィルムに付着している接着剤の硬化状態を手触で観察し、硬化およびタック（粘着性）の有無を観察し、下記の基準で評価した。

◎：完全に硬化しており、タックも観察されなかった。

○：硬化はしているが、タックがあった。

×：全く硬化していなかった。

【0044】感熱孔版印刷用原紙の剥離強度（ラミネート接着強度）は、補強のため両面にクラフトテープを貼り付けた原紙を50（CD方向）×150（MD方向）mmの大きさの試験片に切り取り、剥離角度180度、剥離速度300m/minの条件でフィルムと支持体の50mm当たりの剥離強度の大きさを測定した。耐水性および耐溶剤性は、上記剥離強度の試験片を純水および石油系の高沸点溶剤に40℃で24時間浸漬後の剥離強度を測定して、それぞれ耐水性、耐溶剤性を測定した。

【0045】

【表3】

	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
接着剤の種類	I	II	II	II	II	III	IV	V	VI
ランプの種類	i	i	ii	iii	vi	i	i	iii	iii
TPH汚染	○	◎	○	◎	○	◎	◎	×	—
硬化性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	×
剥離強度(g/50mm)	13	17	12	23	13	27	24	8	—
耐水性(g/50mm)	9	12	6	18	8	26	22	3	—
耐溶剤性(g/50mm)	13	18	14	22	14	27	21	9	—

【0046】表3から、本発明の感熱孔版印刷用原紙

（実施例1～7）は、TPH汚染が少なく、接着性の硬

化性に優れ、剥離強度、耐水性および耐溶剤性のいずれにも優れることが示される。これに対し、比較例1の原紙では光重合開始剤として λ 302nmの波長を有する化合物を使用しているため、接着剤の硬化速度が遅く、接着剤の未硬化成分が存在し、TPH汚染が生じ、かつ剥離強度、耐水性、耐溶剤性に劣るものであった。また比較例2の原紙では、光重合開始剤として320nm以上に吸光特性を有する化合物を用いたが、酸素の影響を受け、硬化阻害が見られ、硬化ができず原紙の特性を測定することができなかった。

【0047】

【発明の効果】本発明の感熱孔版印刷用原紙によれば、紫外線硬化型接着剤として320～450nmの波長に吸収特性を有し、かつ表面硬化性に優れた特定の光重合

開始剤を用いているため、該接着剤が大気中の酸素に薄膜で接触している状態で、しかも320nm以下の短波長の紫外線を透過しにくいポリエステルフィルムを介して紫外線の照射により該接着剤を硬化させる場合でも、優れた硬化特性を有し、高速生産ラインスピードにおいてもタックの発生が少なく完全硬化させることができ、従って、サーマルヘッド発熱素子表面への堆積物の付着がなく、安定した感熱製版性が得られ、かつ鮮明な印刷物が得られる。また、サーマルヘッドのクリーニング作業の必要がなく、製版作業性に優れる。また熱可塑性樹脂フィルムと多孔性支持体が紫外線硬化型接着剤により強固に硬化接着することができるため、ラミネート接着強度が高く、耐刷性にも優れる。